(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Patentschrift**

(11) **DE 3544770 C2**

(51) Int. Cl. 4:
C 08 F 2/00
C 08 F 20/06
C 08 F 2/44
C 08 F 2/50
C 08 F 20/56
B 65 G 15/08

(21) Aktenzeichen: P 35 44 770.2-44
(22) Anmeldetag: 18. 12. 85
(43) Offenlegungstag: 19. 6. 87
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 16. 6. 88

DE 3544770 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld, DE

(74) Vertreter:
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

(72) Erfinder:
Chmelir, Miroslav, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;
Pauen, Josef, 4154 Willich, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 20 09 748
US 41 38 539
CA 88:74874b;

(54) Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Herstellen von Polymerisaten und Copolymerisaten der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure

DE 3544770 C2

BUNDESDRUCKEREI 04. 88 808 124/353 90

Nummer: 35 44 770
Int. Cl.⁴: C 08 F 2/00
Veröffentlichungstag: 16. Juni 1988

FIG. 1

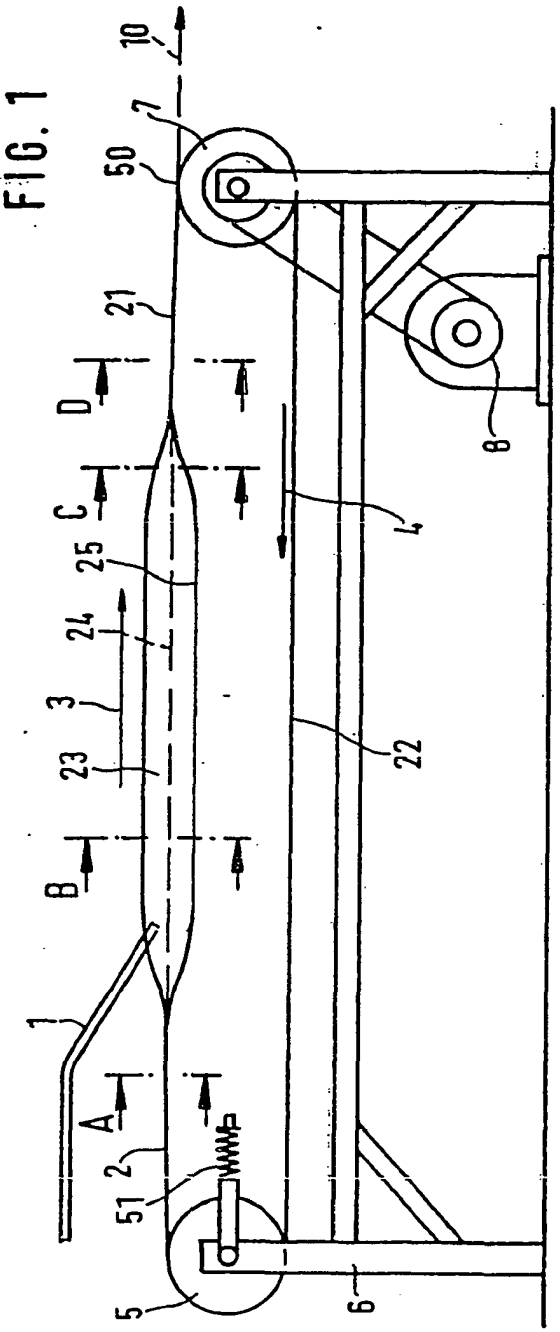
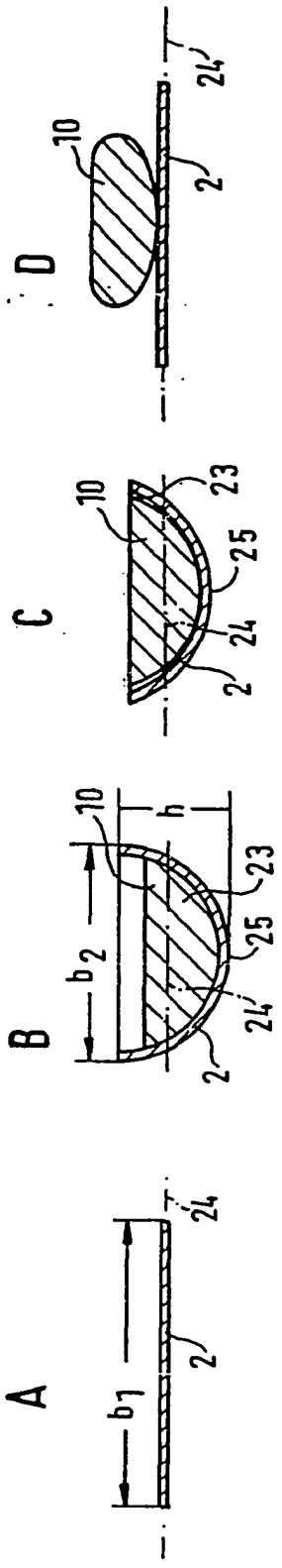


FIG. 2



Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polymerisaten und Copolymerisaten der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ggf. mit weiteren Comonomeren durch Polymerisieren einer wäßrigen Monomerenlösung, enthaltend 16 bis 60 Gew.-% Feststoff sowie ggf. Katalysatoren und/oder Fotoinitiatoren in einem Temperaturbereich von −10 bis 120° C und bei einem ph-Wert unter 10, wobei die flüssigen Reaktionskomponenten als mindestens 1 cm dicke Schicht in eine von einem beweglichen, endlos umlaufenden Trägerband fortlaufend gebildete Mulde eingebracht und polymerisiert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß während der Polymerisation der Reaktionskomponenten die Muldenform des Trägerbandes kontinuierlich in eine gestreckte ebene Bandform überführt wird, wobei sich der entstehende Polymergelstrang, ausgehend von den Seitenrändern hin zur Mitte fortlaufend ablöst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation innerhalb von 60 min durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der ph-Wert der Monomerlösung zwischen 2 und 7 liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zum Ablösen des Polymergelstranges von der Oberfläche des Trägerbandes während der sich im Verlaufe der Polymerisation ändernden Muldenform des Trägerbandes die Kraft P, mit der das biegsame Trägerband von der gekrümmten Muldenform in den flachen gestreckten Zustand zurückgeführt wird, zur Überwindung der Haftung des Polymergelstranges auf der Bandoberfläche, die Bedingung $P > A \cdot F$ erfüllt, wobei A die Kontaktfläche und F die Klebkraft des Polymergelstrangs bedeuten.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein zumindest in Teilbereichen biegsames, der gewünschten Muldenform während der Polymerisationsphase anpaßbares Trägerband verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen Reaktionskomponenten auf eine mit dem Trägerband mitgeführte Trennfolie aus einem Kunststoff, Natur-, Silikon- oder synthetischem Kautschuk, Polyesterharz oder imprägnierte Textilgewege oder Folien auf Cellulosebasis wie Cellophan, imprägnierte Papiere, nicht stark saugfähige Papiere, aufgebracht werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennfolie auf Cellulose- oder Kunststoffbasis mit dem darauf erzeugten Polymergelstrang gemeinsam weiterverarbeitet und Bestandteil des hergestellten Polymerisates wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zum direkten Auftragen der Reaktionskomponenten auf das Trägerband ein Trägerband verwendet wird, dessen zumindest oberste mit den Rekationskomponenten in Berührung kommende Schicht aus Silikonkautschuk hergestellt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung der Muldenform die Seitenränder des Trägerbandes vor dem Bereich des Eindosierens der Reaktionskomponenten aus der horizontalen Ebene nach oben gebogen werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Niveau des Trägerbandes im Bereich der Muldenbildung, insbesondere im Aufgabebereich der Reaktionskomponenten, gegenüber dem vorangehenden Niveau des zulaufenden ebenen Trägerbandes abgesenkt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mulde des Trägerbandes in Transportrichtung vor dem Bereich des Eindosierens der Reaktionskomponenten abgedichtet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Monomerenlösung Verdickungsmittel auf Natur- und/oder synthetischer Basis, wie Alginate, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, hochmolekulare Polymere auf Basis der Acrylsäurederivate, wie Mono- und Copolymerisate von Acrylamid, Acrylsäure, Acrylnitril oder des Ethylenoxids zugegeben werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Monomerenlösung mit einer Viskosität im Bereich von 5 bis 5000 mPa · s verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomere wasserlösliche Monomere wie Acrylamid, Acrylnitril, Fumar-, Itacon-, Vinylsulfon- und Maleinsäure, Acrylamidopropansulfonsäure und deren Salze sowie bi- oder mehrfunktionelle Monomere, wie z.B. Methylenbisacrylamid, Tetraallyloxiethan, Triallylcyanurat, Allyl(meth-)- acrylat, Triallylamin, Tetraethylendiamin, Ethylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat als Vernetzer der Monomerenlösung zugegeben werden.

15. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, mit einem endlosen über Tragelemente und mindestens zwei Umlenkrollen, von denen mindestens eine angetrieben und eine verstellbar ausgebildet ist, umlaufenden Trägerband und ggf. einer Abwicklungs- und Zuführeinrichtung für eine auf der Oberseite des Trägerbandes streckenweise mitführbaren Trennfolie, und einer Aufgabe- und Dosiereinrichtung für die Reaktionskomponenten, sowie ggf. Belichtungseinrichtung, die in Transportrichtung des Trägerbandes nach der Aufgabe- und Dosiereinrichtung angeordnet sind, Kühl- und Heizeinrichtungen und einer Abnahmeeinrichtung für den Polymergelstrang, die im Bereich der Umlenkrollen für das Rückführen des Trägerbandes angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des oberen Trums (21) des Trägerbandes (2) beidseitig der horizontalen Tragelemente (11, 120), beginnend im Bereich der Aufgabe- und Dosiereinrichtung (1), hochragende Stützelemente (14) vorgesehen sind, deren Längsachsen (140) einander in einem unterhalb des oberen Trums (21) liegenden Schnittpunkt schneiden, und das aufliegende Trägerband entsprechend muldenförmig verformt ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die gewünschte Muldenform des Trägerbandes (2) durch die Gestalt und Anordnung der Stützelemente (14) längs der von dem oberen Trum (21) zu durchlaufenden Wegstrecke bestimmbar ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Stützelement (14) von mindestens einer um die Längsachse (140) bewegbaren, insbesondere zylindrischen oder kegeligen Rolle gebildet ist.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein in Längs- und Querrichtung biegsames Trägerband (2) vorgesehen ist.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Stützelemente (14) die Tragelemente (11) und damit die horizontale Transportebene des oberen Trums (21) gegenüber dem horizontalen Ablaufniveau von der Umlenkrolle (5) abgesenkt angeordnet sind.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Stützelemente (14) parallel zur Ebene der Tragelemente (11) auf den Enden der hochragenden Seitenränder des Trums (21) anliegend mindestens eine Begrenzungsrolle (13) vorgesehen ist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß in Transportrichtung betrachtet vor der Aufgabe- und Dosiereinrichtung (1) mindestens eine Andruckrolle (44, 45) parallel zu den Tragelementen (11, 120) mit einer der Muldenform des Trums (21) angepaßten Gestalt auf der Oberseite des Trägerbandes (2) anliegend angeordnet ist.

22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des oberen Trums (21) als Tragelemente eine sich in Transportrichtung erstreckende mit einer durchgehenden Öffnung (121) ausgebildete Führungsschiene (120) vorgesehen ist und das Trägerband (2) auf seiner Unterseite mit hammerkopfartigen Profilstollen, (27) die durch die Öffnung (121) der Führungsschiene geführt sind, ausgerüstet ist.

23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Stachelwalze (40) und/oder Andruckrollenpaar aus einem gegen die Reaktionskomponenten chemisch resistenten Material der Abnahmestelle (50) des Polymergelstranges (10) von dem Trägerband (2) nachgeordnet sind.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Herstellen von Polymerisaten und Copolymerisaten der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ggf. mit weiteren Comonomeren durch Polymerisieren einer wäßrigen Monomerenlösung enthalten 16 bis 60 Gew.-% Feststoff sowie ggf. Katalysatoren und/oder Fotoinitiatoren in einem Temperaturbereich von etwa – 10 bis 120° C und bei einem ph-Wert unter 10, wobei die flüssigen Reaktionskomponenten als mindestens 1 cm dicke Schicht auf ein bewegliches endlos umlaufendes Trägerband aufgetragen und polymerisiert werden.

Die Erfindung betrifft desweiteren eine Vorrichtung mit einem endlos umlaufenden Trägerband zum Durchführen des Verfahrens.

Es ist seit langem bekannt, Acrylmonomere in verdünnter wäßriger Lösung zu polymerisieren, um die Polymerisate in Form von Gelen zu erhalten, die anschließend getrocknet und pulverisiert werden. Die chemischen Reaktionen werden hierbei bei kontinuierlichen Verfahren auf einem Trägerband in einer dünnen Schicht oder in auf einem beweglichen Trägerband befestigten Behältern diskontinuierlich portionsweise durchgeführt.

Die Lösungspolymerisation der Acrylsäure verläuft üblicherweise in einem Temperaturbereich von 20 bis 100° C. Die chemische Reaktivität der Acrylsäure, vor allem bei höheren Temperaturen, führt dazu, daß praktisch jedes Material früher oder später von der Acrylsäure angegriffen wird und das Polymergel auf diesem Material fest haftet. Das Ankleben des Polymergels wird noch stärker, wenn die Polymerisation schnell verläuft und dadurch wenig Zeit zur Abkühlung und Abführung der Reaktionswärme und Volumenkontraktion des Polymergels vorhanden ist.

Es sind nun eine Reihe von Verfahren zum Herstellen von Acrylpolymerisaten und -Copolymerisaten bekannt, die jeweils in der einen oder anderen Sicht nicht befriedigen können.

Bei dem Verfahren und Vorrichtung nach der DE-OS 20 59 241 werden mit einem Gliederbandförderer Kästen verschiedener Form und Höhe, von 2 bis 200 Liter Fassungsvermögen, mit der Monomerlösung und den Katalysatorlösungen taktweise aus einer Abfüllanlage über eine Mischvorrichtung mit Hilfe von Dosierpumpen abgefüllt. Hierbei kann eine Monoerlösung auch in höherer Schichtdicke polymerisiert werden, jedoch verliert man die Vorteile der Herstellung eines endlosen Polymergelstranges. Die Kästen können aus einem thermoplastischen Kunststoff oder aus anderen Materialien z. B. Metall sein, die auf der Innenseite mit einem thermoplastischen Kunststoff beschichtet oder belegt sind. Das Gewicht des Polymergels muß in diesem Teil so gewählt werden, daß die Kontaktfläche A zwischen der Gelmasse und der Innenwand des Kastens die Klebkraft F und das Gelgewicht W folgende Beziehung (siehe DE-AS 24 21 076) erfüllen: $W > A \cdot F$.

Auch bei Erfüllung dieser Bedingung verbleiben trotzdem in den Kästen, verursacht durch die hohe Klebrigkeit des Polymergels, immer noch kleine Reste des Polymergels, die beseitigt werden müssen. Die Reinigung der einzelnen Kästen ist bei diesem Verfahren sehr mühsam und nimmt viel Zeit in Anspruch, da eine kontinuierliche Reinigung mit Walzenbürste nicht möglich ist. Man hat auch schon zur Erleichterung der Entleerung des Polymergels aus den Kästen die Form der Polymerisationsgefäße angepaßt, eine bevorzugte Form ist in der DE-OS 28 24 313 als stumpfer Kegel, Halbkugel oder stumpfe Pyramide angeführt.

Neben den Gliederbandförderern mit Behältern sind auch Endlosbandanlagen mit endlos umlaufenden flachen Transportbändern zur Durchführung der Polymerisation bekannt. Eine mit Redox-System katalysierte Polymerisation von wasserlöslichen Polymeren auf einem endlosen im Querschnitt konkaven Transportband ist beispielsweise in der US-PS 41 38 539 beschrieben. Dabei wird die Monomerlösung mit Azoisobutyronitril und mit Eisenammoniumsulfat vermischt und mit einer Dosiergeschwindigkeit von 2 kg/min auf das Band gespritzt. Bei einer Bandgeschwindigkeit von 1 foot/88 sec beträgt die Gesamtpolymerisationszeit 65 min. Die Polymerisation kann auch durch Licht initiiert werden, Bestrahlung mit Quecksilberdampf- oder Xenonlampen sowie Leuchtstoffröhren, die energiereiches Licht abgeben, wie dies in den DE-OS 20 50 988 oder DE-OS 20 09 748 beschrieben wird. Bei diesen Verfahren fließt die Monomerlösung meistens mit gelöstem Photoinitiator über eine Auftragsvorrichtung auf ein endloses

Stahlband oder auf ein Transportband mit einem Träger aus einem wasserabstoßenden Material, beispielsweise Fluorpolyolefinpolymerisaten und Copolymerisaten, metallbeschichteten Kunststoffolien, die das Abkratzen des getrockneten Polymerisats erlauben.

Bei der Herstellung einer Emulsion eines wasserlöslichen Polymerisates durch UV-Licht auf einem bewegten Transportband werden Schichtdecken von 10 bis 50 mm angewendet, wobei eine dickflüssige Polymeremulsion als Endprodukt resultiert, wie beispielsweise in der DE-OS 32 08 368 beschrieben.

Soweit die Herstellung bzw. Polymerisation von Acrylsäurepolymeren auf einem endlosen Trägerband durchgeführt wird, weisen die bekannten Konstruktionen der verwendeten Trägerbänder mit Umlenkrollen und ggf. Spannvorrichtung keine ausgeprägte Muldenform auf, die eine hohe Schichtdicke der aufgebrachten Monomerlösung zulassen würden. Auch durch das relativ niedrige Gewicht der flüssigen in nur dünner Schicht aufgetragenen Reaktionskomponenten wird keine Muldenform des Transportbandes ausgeprägt. Durchsatz und Raum-Zeit-Ausbeuten für das herzustellende Polymere sind daher bei den bekannten kontinuierlichen Verfahren relativ niedrig. Tatsächlich werden in den meisten Fällen nur Schichtdicken der Monomerlösung auf den endlosen Trangsportbändern zum Polymerisieren von 0,5 bis max. 2 cm angegeben, siehe DE-OS 25 45 290, DE-OS 27 16 606, DE-AS 10 32 922, US-PS 39 29 751, DE-AS 22 48 715 und DE-OS 20 50 988 und DE-OS 35 06 534.

Lediglich in der DE-OS 32 46 905 wird für die Herstell- und von Methacrylamidpolymerisaten auf einer wärmeregulierbaren Unterlage (zum Kühlen) mit einer Trennfolie auf einer endlosen Bandanlage eine mögliche Schichtdicke von 1 bis 10 cm bei einer Polymerisationszeit von 1 bis 24 Stunden und einer nachfolgenden Lagerzeit des Polymergels von 10 bis 50 Stunden angegeben. Es sind jedoch keinerlei Konstruktionsmerkmale über die Bandanlage, die eine so dicke Schicht der flüssigen Reaktionskomponenten aufnehmen kann, erwähnt. Bei einer solch dicken Schicht der Reaktionslösung ist in allen Richtungen eine Abdichtung gegen das Herablaufen bzw. Zurücklaufen der Reaktionslösung erforderlich. Soweit den Beispielen zu entnehmen ist, zeigen auch die Reaktionszeiten von 2 Stunden für eine 2 cm Schicht und offensichtlich entsprechend längere Zeiten (bis zu 24 Stunden) für größere Schichtdicken, daß die Raum-Zeit-Ausbeute bei diesem Polymerisationsverfahren recht niedrig ist.

Um der Klebrigkeit der entstehenden Polymergele an den Wänden von Polymerisationsgefäßen, wie bei den eingangs beschriebenen Gliederbandförderern, entgegenzuwirken, wurde bereits versucht, mit Zusatz eines thermisch zerfallenden Radikalbildners, siehe DE-OS 22 48 715, oder durch Zusatz von höheren aliphatischen Säuren und ihren Salzen, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- oder Behensäure gemäß DE-OS 28 24 313 oder DE-AS 27 47 168 zu arbeiten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das kontinuierliche Verfahren zum Herstellen von Acrylpolymeren durch Polymerisation auf endlosen Transportbändern in bezug auf eine sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeute für das Polymere und eine Herabsetzung des Umfangs des Anklebens des Polymergels auf dem Trägerband zu verbessern und wirtschaftlicher zu gestalten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Kennzeichens von Anspruch 1 gelöst.

Mit der Erfindung wurde eine Lösung gefunden, die das Ankleben des Polymergels unter Verwendung eines endlosen Trägerbandes wesentlich verringert oder sogar eliminiert, und eine kontinuierliche Polymerisation der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure in relativ dicker Schicht und kurzer Zeit ermöglicht, und bei der zugleich eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute bei einer Umsetzung von mehr als 98 %, vorzugsweise mehr als 99 % erzielt werden kann. Durch das Ändern der Muldenform des Trägerbandes noch im Verlaufe der Polymerisation wird das Ankleben des sich bildenden Polymergels verhindert bzw. erheblich reduziert. Zugleich kann das Ablösen des sich bildenden Polymergels von der Oberfläche des Trägerbandes allmählich von den seitlichen Rändern zur Mitte hin erfolgen und zwar noch während des Polymerisationsvorganges entsprechend der sich kontinuierlich ändernden, d. h. sich wieder in den flachen Zustand streckenden Muldenform des Trägerbandes.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft in erster Linie die Polymerisation von Acrylsäure und Methacrylsäure als Homopolymerisat oder als Copolymerisat, wobei als Comonomere vor allem wasserlösliche Monomere, wie Acrylamid, Methacrylnitril und Acrylnitril, Vinylpyridin, Vinylacetat sowie weitere wasserlösliche Monomere wie polymerisationsfähige Säuren und ihre Salze, insbesondere die Malein-, Fumar-, Itacon-, Vinylsulfon- oder Acrylamidopropansulfonsäure; ferner hydroxygruppenhaltige Ester polymerisationsfähiger Säuren, insbesondere die Hydroxyethyl- und Hydroxypropylester der Acryl- und der Methacrylsäure verwendet werden können; weiter aminogruppenhaltige und ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide polymerisationsfähiger Säuren wie die Dialkylaminoester, insbesondere die Dimethyl- und die Diethylaminoalkylester der Acryl- und der Methacrylsäure, sowie die Trimethyl- und die Triethylammoniumalkylester sowie die entsprechenden Amide. Ferner können in geringen Anteilen vernetzende Monomere wie z. B. Monomere mit mehr als einer polymerisationsfähigen Gruppe im Molekül polymerisiert werden.

In geringen Mengen können noch wasserunlösliche Monomere copolymerisiert werden wie die Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit C_1 bis C_{10}-Alkoholen, Styrol und alkylierte Styrole. Im allgemeinen liegt der Anteil an den wasserlöslichen Monomeren bei 40 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Der Anteil an den vernetzenden Comonomeren liegt bei 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Die wasserunlöslichen (hydrophoben) Monomeren machen in der Regel 0 bis 40 Gew.-% der Monomeren aus.

Als vernetzende Monomere seien bi- oder mehrfunktionelle Monomere, z. B. Amide wie das Methylenbisacryl – bzw. methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner Ester von Polyolen, wie Diacrylate, z. B. Butandiol – oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. methycrylat, ferner Vinylmethacrylat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Teraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allyester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner vernetzungsfähige Monomere, wie die N-Methylolverbindungen von Amiden wie dem Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten Äther genannt.

Die Polymerisation kann durch chemische Katalyse und/oder durch energiereiche Strahlung, (Licht) initiiert werden. Als geeignete Katalysatoren können z. B. Perverbindungen wie Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Benzoylperoxid, tert. Butylper-

pivalat, Redox-Systeme wie z. B. Kaliumpersulfat-Natriumdisulfit, Wasserstoffperoxid-Hydroxylaminchlorid oder Azoinitiatoren wie AIBN (2,2' – Azobis – (isobutyronitril)) oder ABAH (2,2' – Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid) verwendet werden. Als Photoinitiatoren können z. B. Benzoin und seine Derivate, z. B. Benzoinether wie Benzoin – Ethyl – Propyl – Ether und Bezil und seine Derivate, wie Benzilketale oder Acryldiazoniumsalzt, Acetophenonderivate und viele andere alleine oder in Gemischen und/oder auch in Gemischen mit peroxigruppenhaltigen Katalysatorsystemen oder Azoinitiatoren verwendet werden. Im allgemeinen liegt der Gehalt an Photoinitiatoren bei 0,002 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-% bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Der Gehalt an Katalysatoren liegt im allgemeinen bei 0,02 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,20 und 2,0 Gew.-% bezogen auf die Monomeren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer wäßrigen Lösung, enthaltend die Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und die Comonomeren, in einer Konzentration von 16 bis 60, insbesondere 25 bis 45 Gew.-% bezogen auf die wäßrige Lösung und im Temperaturbereich von etwa – 10 bis 120 °C und einem ph-Wert unter 10 ausgeführt. Die Polymerisation der Lösung auf dem endlosen Trägerband kann innerhalb von 10 30 min durchgeführt werden, wodurch eine sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeute erreicht wird.

Beispielsweise bei einem Band von 1,20 m Breite, einer Länge von 20 m und einer Schichtdicke von 10 cm kann, bei einer Laufgeschwindigkeit des Trägerbandes von 65 bis 80 cm/min, und Reaktionszeiten von 25 bis 30 min, ein Polymergelstrang von 55 bis 68 kg/min (3300 bis 4080 kg/h) hergestellt werden.

Bei einer bevorzugten Verfahrensdurchführung wird der ph-Wert der Monomerlösung in einem Bereich unter 10, bevorzugt zwischen 2 bis 7 und besonders bevorzugt zwischen 3,5 und 5 gewählt.

Die Monomerlösung wird bevorzugt kontinuierlich in die von dem Trägerband gebildete Mulde eingespeist, wobei die Katalysator- und/oder Photoinitiatorlösung entweder kurz vor dem Austritt der Monomerlösung mit dieser vereinigt werden oder separat zu dieser in die Mulde auf das Trägerband gegeben und dabei vermischt werden. Die Monomerlösung wird bevorzugt in einer solchen Menge dosiert, daß sie zu einer Schichtdicke von mindestens 2 cm, bevorzugt mehr als 6 cm in der Mulde aufgetragen wird und der sich bildende Polymergelstrang während der Polymerisation die Form der Mulde annimmt. Die Schichtdicke der aufgetragenen Monomerlösung wird begrenzt von den Abmessungen des Trägerbandes bzw. der geformten Mulde und sie ist auch abhängig von der Art der Polymerisation.

Die Viskosität der Reaktionslösung, d. h. der Monomerenlösung, kann durch Zusatz von Verdickungsmitteln auf Natur- und/oder synthetischer Basis, wie Alginate, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, hochmolekulare Polymere auf Basis der Acrylsäurederivate, wie Mono- und Copolymerisate von Acrylamid, Acrylsäure, Acrylnitril, oder des Ethylenoxids beeinflußt werden. Bevorzugt wird eine Monomerlösung mit Viskositäten (gemessen mit Brockfield Viskosimeter bei 20 Upm) im Bereich von 5 bis 5000 mPa · s und besonders bevorzugt von 10 bis 200 mPa · s verwendet. Mit dem Verdickungsmittelzusatz kann die Viskosität der flüssigen Reaktionskomponenten der Transportgeschwindigkeit des Trägerbandes so angepaßt werden, daß nur ein begrenzter oder sogar kein Rücklauf der Reaktionskomponenten auf dem Trägerband bei einer gewünschten Schichtdicke der aufgetragenen Monomerlösung stattfinden kann.

Für das Ablösen des sich bildenden Polymergelstranges von dem Trägerband ist die kontinuierliche Änderung der Muldenform des Trägerbandes von wesentlicher Bedeutung. Darüber hinaus ist jedoch auch das Minimieren des Verklebens bzw. Anklebens, d. h. der Klebehaftung des Polymergelstranges an dem Trägerband sehr wichtig. Das endlos umlaufende Trägerband sollte zumindest in Teilbereichen biegsam zur Anpassung an die gewünschte Muldenform während der Polymerisationsphase ausgebildet sein. Das Trägerband kann aus verschiedenen Materialien gefertigt werden, die jedoch die Anforderungen einer hohen Zugfestigkeit und Biegsamkeit, Biegewechselfestigkeit, gute Verformbarkeit und chemische Resistenz gegen die einzelnen Reaktionskomponenen bei den Polymerisationsbedingungen erfüllen müssen. Diese Anforderungen werden nur selten von einem einzigen Material erfüllt, insbesondere im Hinblick auf die chemische Resistenz, sodaß bevorzugt ein mehrschichtiges Material für die Ausbildung des Trägerbandes verwendet wird. Den mechanischen Anforderungen wird beispielsweise mit einem Metallband (Stahlband) oder Gummigurt mit Gewebeeinlagen aus natürlichen und/oder synthetischen Fasern oder Glasfasern oder diversen Stahlseilen Rechnung getragen, wobei die chemischen Resistenz durch Außenschichten aus Materialien wie Polyolefinen, z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, aus halogenierten Polyolefinen wie Polyvinylchlorid, Tri- oder Tetrafluorethylen oder aus Polyamid, Natur- oder synthetischem Kautschuk, Polyesterharz, Epoxidharz erreicht werden kann.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wurde gefunden, daß die meisten Kunststoffe keine vollständige Resistenz gegenüber der bei den Reaktionsbedingungen stark aggressiven Acrylsäure oder Methacrylsäure haben, um das Ankleben des Polymergelstranges auf dem Trägerband zu verhindern besonders, wenn die Polymerisation bei einem pH-Wert unter 7 durchgeführt wurde. Diese Materialien sind als die äußere chemisch resistente Schicht des Trägerbandes dann ausreichend geeignet, wenn sie in Form einer von dem Trägerband getrennten Schicht, als Trennfolie für einmalige Verwendung benutzt werden, wie dies den Merkmalen des Anspruchs 5 entnehmbar ist. Dabei kann in weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine mitgeführte Trennfolie auf Cellulose- oder Kunststoffbasis mit dem darauf erzeugten Polymergelstrang gemeinsam weiter verarbeitet und damit zum Bestandteil des hergestellten Polymerisates gemacht werden. Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß lediglich eine Schicht aus Silikonkautschuk als mit den Reaktionskomponenten in Berührung kommende Schicht des Trägerbandes ausreichend chemisch resistent und für einen Dauerbetrieb benutzbar ist, da das Ankleben des Polymergelstranges sich in solchen Grenzen hält, die das Ablösen desselben nicht behindern. Dies bietet Vorteile vor allem, wenn der pH-Wert der Monomerlösung kleiner als 10 ist, und besonders, wenn der pH-Wert in einem Bereich zwischen 2 und 7 liegt.

Das Ablösen des Polymergelstranges von der äußeren Schicht des Tägerbandes wird durch die kontinuierliche Änderung der Muldenform des Trägerbandes wesentlich beeinflußt und erleichtert. Erfindungsgemäß werden zur Ausbildung der Muldenform die Seitenränder des Trägerbandes in Längserstreckung desselben

vor dem Bereich des Eindosierens der Reaktionskomponenten aus der horizontalen Ebene nach oben gebogen. Die Monomerlösung wird dann in die relativ tiefe Mulde eindosiert, und das entstehende Polymergel nimmt während der Polymerisation diese Form an. Für die Muldenbildung ist in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung vorgesehen, daß das Niveau des Trägerbandes im Bereich der Muldenbildung, insbesondere im Aufgabebereich der Reaktionskomponenten gegenüber dem vorangehenden Niveau des zulaufenden ebenen Trägerbandes abgesenkt wird. Damit ist ein Herauslaufen der Monomerenlösung, auch ein Zurücklaufen verhinderbar. Eine andere Möglichkeit der Verhinderung des Zurücklaufens der Monomerenlösung auf dem Trägerband kann in der Weise vorgesehen werden, daß die Mulde des Trägerbandes in Transportrichtung vor dem Bereich des Aufgebens der Monomerenlösung abgedichtet wird. Damit wird auch das Erzielen eine hohen Schicht der Reaktionskomponenten gewährleistet. Während der Polymerisation wird das Polymergel fester und gleichzeitig im weiteren Verlauf des weiter bewegten Trägerbandes wird die Mulde wieder kontinuierlich in die Bandform übergeführt, sodaß zunächst das Ablösen des Polymergelstranges längs der Ränder linienförmig erfolgen kann. Erst am Ende des Polymerisationsvorganges wird dann der Polymergelstrang im Bodenbereich, d. h. im Bereich der Mitte des Trägerbandes von diesem abgelöst.

Für das Ablösen des Polymergelstranges von der Oberfläche des Trägerbandes bzw. einer mit dem Trägerband mitgeführten Trennfolie für die Erfindung eine analoge Beziehung, wie sie bereits in der DE-OS 20 59 241 erwähnt wurde, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle des Gelgewichtes W zur Überwindung der Haftung die Kraft P eingesetzt werden muß, mit der das biegsame Trägerband von der gekrümmten Muldenform in den flachen gestreckten Zustand zurückgeführt wird. Diese Kraft P ist voraussichtlich viel kleiner als das Gewicht W des Polymergels, das sich in einem in der DE OS 20 59 241 beschriebenen Kasten mit vergleichbarer Breite wie der des endlosen Trägerband befindet. Dennoch wird die für das Ablösen des Polymergelstranges notwendige Bedingung P größer $A \cdot F$ erfindungsgemäß erfüllt, denn bei angenommener konstanter Klebkraft F ist die Kontaktfläche A durch das allmähliche und kontinuierliche Abrollen des Trägerbandes auf ein Minimum beschränkt.

Der entstandene Polymergelstrang wird von dem Trägerband als ein zusammenhängender Strang mit weicher bis halbfester Konsistenz abgenommen und der weiteren Verarbeitung, wie Trocknung zugeführt.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Bandlage eingesetzt, die mit einem endlosen über Trageelemente und mindestens zwei Umlenkrollen, von denen mindestens eine angetrieben und eine verstellbar ausgebildet ist, umlaufenden Tägerband und ggf. einer Abwicklungs- und Zuführeinrichtung für eine auf der Oberseite des Trägerbandes streckenweise mitführbaren Trennfolie, und einer Aufgabe- und Dosiereinrichtung für die Reaktionskomponenten, sowie ggf. Belichtungseinrichtungen, die in Transportrichtung des Trägerbandes nach der Aufgabe- und Dosiereinrichtung angeordnet sind, Kühl- und Heizeinrichtungen, und einer Abnahmeeinrichtung für den Polymergelstrang, die im Bereich der Umlenkrolle für das Rückführen des Trägerbandes angeordnet ist, ausgerüstet ist.

Zur Durchführung einer Polymerisation mit möglichst hoher Raum-Zeit-Ausbeute ist die Vorrichtung erfindungsgemäß in der Weise ausgestattet, daß im Bereich des oberen Trums des Trägerbandes beidseitig der horizontalen Tragelemente, beginnend im Bereich der Aufgabe- und Dosiereinrichtung, hochragende Stützelemente vorgesehen sind, deren Längsachsen einander in einem unterhalb des oberen Trums liegenden Schnittpunkt schneiden, und die das aufliegende Trägerband entsprechend muldenförmig verformen. Erfindungsgemäß wird also das Trägerband im Bereich der Aufgabevorrichtung der Reaktionskomponenten von mehreren muldenförmig angeordneten Stütz- und Tragelementen gestützt, die eine tiefe muldenförmige oder trogartige Schale für die zulaufenden Reaktionskomponenten bilden. Hierbei wird die gewünschte Muldenform durch die Gestalt und Anordnung der Stützelemente längs der von dem oberen Trum zu durchlaufenden Wegstrecke bestimmt. Im Bereich der Aufgabe der Reaktionskomponenten sollten die Stützelemente relativ dicht aufeinander folgen, während im nachfolgenden Bereich, nach bereits eingetretener Polymerisation die Stützelemente in größerem Abstand aufeinander folgen können. Sowohl der Neigungswinkel der Stützelemente kann variiert werden als auch der Querschnitt der Stützelemente, um beispielsweise eine am Anfang tiefe Mulde zum Ende der Polymerisationsstrecke hin zu verflachen und wieder in den gestreckten Zustand zu überführen. Hierbei kann in weiterer Ausbildung der Erfindung jedes Stützelement von mindestens einer um die Längsachse bewegbaren, insbesondere zylindrischen oder kegeligen Rolle gebildet sein. Durch Veränderung sowohl des Rollenquerschnittes als auch der Rollengestalt ist die im Einzelfall gewünschte Querschnittform der Mulde leicht erzielbar. Um eine gute Ausformung der Mulde durch das Trägerband sowohl bei der Überführung vom flachen in den muldenförmigen als auch wieder zurück in den flachen Zustand zu erzielen, ist ein in Längs- und Querrichtung biegsames Trägerband vorzusehen.

Da bei dem Verfahren und der Vorrichtung gemäß der Erfindung die Reaktionskomponenten in einer tiefen Mulde zu einer hohen Schicht aufgeschüttet werden sollen, ist das Zurücklaufen der flüssigen Reaktionskomponenten zu verhindern. Hierfür sind verschiedene Möglichkeiten gegeben. Nach einer Ausgestaltung der Erfindung wird vorgeschlagen, im Bereich der Stützelemente die Trägelemente und damit die horizontale Transportebene des oberen Trums gegenüber dem horizontalen Ablaufniveau von der Umlenkrolle abgesenkt anzuordnen. Durch die entsprechende Anordnung der Tragelemente und durch das Eigengewicht des Trägerbandes mit den Reaktionskomponenten wird erreicht, daß das Bodenniveau des Trägerbandes bzw. der gebildeten Mulde in dem Aufgabenbereich der flüssigen Reaktionskomponenten sich niedriger, d. h. tiefer als das Trägerband vor dem Aufgabenbereich befindet, sodaß ein Zurücklaufen der flüssigen Reaktionskomponenten verhindert wird. Für den Fall, daß mit dem Trägerband noch eine Trennfolie mitgeführt wird, so ist beispielsweise die Abwicklungsvorrichtung für die Trennfolie höher zu setzen, sodaß ebenfalls die Mulde sich in Transportbewegung abwärts geneigt erstreckt und damit ebenfalls das Zurücklaufen der Reaktionskomponenten verhindert wird.

Eine weitere Ausbildung der Mulde des Trägerbandes und definierte Führung kann nach einem weiteren Vorschlag der Erfindung dadurch erfolgen, daß im Bereich der Stützelemente parallel zur Ebene der Tragelemente auf den Enden der hochragenden Seitenränder des oberen Trums anliegend mindestens eine Begren-

zungsrolle vorgesehen ist. Im Zusammenwirken mit dem Absenken des Trägerbandbodeniveaus kann damit erreicht werden, daß gleichzeitig die seitlich hochgebogenen Ränder des Trägerbandes durch die oberen Begrenzungsrollen nach unten gedrückt werden, sodaß die sich bildende Mulde abgesenkt wird. Hierdurch ist es möglich, ohne irgendeine zusätzliche Abdichtung nach vorne oder hinten, die flüssigen Reaktionsmedien in die Mulde zu dosieren und gleichzeitig ein Zurück- oder Ablaufen der flüssigen Reaktionskomponenten zu verhindern.

Es ist auch möglich, das Zurücklaufen der Reaktionskomponenten gemäß einem weiteren Vorschlag der Erfindung dadurch zu verhindern, daß in Transportrichtung betrachtet vor der Aufgabe- und Dosiereinrichtung mindestens eine Andruckrolle parallel zu den Tragelementen mit einder der Muldenform des oberen Trums angepaßten Gestalt auf der Oberseite desselben anliegend angeordnet ist. Durch Anordnung einer oder mehrerer Andruckrollen auf der Oberseite des Trums, die die Muldungsform des Trums aufweisen und dadurch die Mulde in der Gegenrichtung der Transportbewegungsrichtung abdichten, ist es auch möglich, die Lage des Trägerbandbodenniveaus von der Lage der Umlenkrolle unabhängig zu wählen, d. h. das Bodenniveau kann genau so hoch, niedriger oder sogar höher als die Umlenkrollen angebracht werden. Diese Andruckrollen sollten bevorzugt aus einem chemisch resistenten Material hergestellt werden, insbesondere aus einem elastischen Material, wie z. B. aus Kunststoff, Natur- und synthetischem Kautschuk oder Silikonkautschuk unterschiedlicher Vulkanisationsgrade. Diese elastischen Andruckrollen können entweder allein oder in Kombination mit Andruckrollen aus hartem Material, z. B. Edelstahl verwendet werden.

Für den Transport und die Unterstützung und Aufrechterhaltung des Trägerbandes und der Muldungsform sind in der ersten Phase der Polymerisation horizontale Tragelemente, wie beispielsweise Tragrollen vorgesehen. Es ist aber auch möglich, gemäß einem weiteren Vorschlag der Erfindung, im Bereich des oberen Trums als horizontale Tragelemente eine sich in Transportrichtung erstreckende mit einer durchgehenden Öffnung ausgebildete Führungsschiene vorzusehen und das Trägerband auf seiner Unterseite mit hammerkopfartigen Profilstollen, die durch die Öffnung der Führungsschiene geführt sind, auszurüsten. Damit wird einerseits eine zwangsweise Führung des Trägerbandes in der Führungsschiene gewährleistet und desweiteren können die hammerkopfartigen Profilstollen zum Antrieb des Trägerbandes durch eine entsprechend genutete Umlenkrolle verwendet werden.

Die Muldenform des oberen Trums kann bei entsprechender Breite des Bandes relativ flach oder bei einem schmalen Band auch tief sein. Bevorzugt werden Breiten des Bandes von 20 bis 200 cm in ausgestrecktem Zustand, die zu Muldenbreiten von 15 bis 150 cm bei Muldenhöhen von 7 bis 30 cm geformt werden können.

Der in der Mulde des Trägerbandes durch Polymerisation entstandene Polymergelstrang hat beim Verlassen des Trägerbandes noch eine relativ weiche Konsistenz. Durch sein Eigengewicht allein kann der Polymergelstrang an einer sehr weichen oder noch nicht ausreichend polymerisierten, relativ flüssigen Stelle abreißen. Um dieses zu verhindern, wird als Bremse mindestens eine Stachelwalze und/oder ein Paar Andruckrollen hinter der Abnahmestelle des Polymergelstranges von dem Trägerband angeordnet. Diese Stachelwalze bzw. Andruckrollen sollten aus einem gegen die Reaktionskomponenten chemisch resistenten Material hergestellt sein und synchron mit der Umlenkrolle laufen, um ein gleichmäßiges Abnehmen zu gewährleisten.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung werden nachfolgend an Beispielen und in der Zeichnung näher erläutert. Hierbei zeigt

Fig. 1 Prinzipschema einer kontinuierlichen Bandanlage

Fig. 2 schematische Darstellung der Trägerbandquerschnitte des oberen Trums der Bandanlage gemäß Fig. 1

Fig. 3 perspektivische Ansicht einer Bandanlage

Fig. 4 schematischer Querschnitt *B* gemäß Fig. 1 mit Trag- und Stützelementen

Fig. 5 schematische Teilansicht einer Bandanlage mit Vorrichtung zur Trennmittelaufgabe

Fig. 6 und 7 zwei schematische Ansichten einer Bandanlage mit verschiedenen Reinigungsvorrichtungen

Fig. 8 Schemaskizze einer Bandanlage mit Trennfolie und Annahmevorrichtung

Fig. 9 Schema einer Bandanlage mit Andruckrollen zur Muldenbildung

Fig. 10 Aufsicht auf das Schema der Bandanlage gemäß Fig. 9

Fig. 11 schematischer Querschnitt *E* gemäß Fig. 10

Die Funktionselemente einer Bandanlage zum kontinuierlichen Polymerisieren von in Lösungen aufgebrachten Monomeren in dicken Schichten enthält gemäß Fig. 1 das endlos umlaufende Trägerband 2, das über mindestens zwei Umlenkrollen 5, 7 geführt ist. Hierbei ist bevorzugt die an der Abnahmestelle 50 für den Polymergelstrang 10 angeordnete Umlenkrolle 7 als Antriebsrolle ausgebildet und wird über den Antrieb 8 angetrieben. Die andere Umlenkrolle 5 ist als z. B. mittels Federn 51 und Gewichte bzw. Spindeln verstellbare Umlenkrolle zum Erzeugen der erforderlichen Vorspannung des Trägerbandes ausgebildet. Das Trägerband 2 ist somit gleichzeitig Trag- und Zugelement, für die über die Aufgabe- und Dosiereinrichtung 1 aufgegebenen Reaktionskomponenten. Das endlose Förderband mit den Umlenkrollen ist auf einem Fundamentrahmen 6 angeordnet. Das Trägerband 2 läuft in Pfeilrichtung 3, 4 um, wobei das obere Trum 21 durch nicht näher dargestellte Stützelemente zu der Muldenform 23 verformt ist. Die Mulde 23 kann dabei so geführt werden, daß sie in der Scheitelebene 24 der Umlenkrollen 5, 7 mit ihrem Boden verläuft, oder aber beispielsweise demgegenüber abgesenkt ist, sodaß das Niveau des Muldenbodens im Bereich 25 verläuft. Die muldenförmige Verformung des oberen Trums 21 aus dem flachen gestreckten Zustand des Trägerbandes 2 beginnt kurz vor der Aufgabe- und Dosiereinrichtung der Reaktionskomponenten 1, die einzeln oder vermischt aufgegeben werden können. Am Ende der Polymerisationsstrecke wird die Mulde 23 des Trägerbandes wiederum in den flachen gestreckten Zustand kontinuierlich übergeführt. Das über die Umlenkrolle 7 zurücklaufende untere Trum 22 kann dann, wie später noch gezeigt wird, in diesem Bereich von anhaftenden Polymerresten gereinigt und der erneuten Aufgabe und Polymerisationsstrecke zugeführt werden.

In der Fig. 2 sind schematisch die Bandquerschnitte *A*, *B*, *C* und *D* im Verlaufe des oberen Trums und der Polymerisationsstrecke dargestellt. Das von der Umlenkrolle 5 ablaufende Trägerband 2 ist gemäß Querschnitt *A* noch eben und flach und befindet sich in der Scheitelebene 24 es weist die Breite b_1, insbesondere von 20 bis 200 cm auf. Im Bereich des Querschnittes *B* ist

das Trägerband zu der tiefen wannenartigen Mulde 23, mit der Höhe h und der Breite b_2 geformt und nimmt die Reaktionskomponenten, die zu dem Polymergelstrang 10 unter Annahme der Muldenform polymerisieren, auf. Das Bodenniveau 25 der Mulde bzw. des Trägerbandes kann gegenüber der Scheitelebene 24 abgesenkt sein, um auf diese einfache Weise ein Zurücklaufen und rückwärtiges Ausfließen der Reaktionskomponenten aus der Mulde zu verhindern. Am Ende der Polymerisationsstrecke wird, wie im Querschnitt *C* zu ersehen ist, das Trägerband 2 wieder in die flache Form zurückgeführt und der sich bildende und verfestigende Polymergelstrang 10 wird kontinuierlich von den Seitenrändern des Bandes her abgelöst. Hierbei kann auch ein Anheben des Bandbodenniveaus 25 in Richtung auf die Scheitelebene 24 erfolgen. Im Querschnitt *D* ist das Band 2 wieder in den ebenen gestreckten Zustand überführt und der Polymergelstrang 10, der jedoch aufgrund seiner weichen Konsistenz eine mehr elliptische Form annehmen wird, hat nur noch im Bereich des Bodens Berührung mit dem Trägerband und kann an der Umlenkrolle 7 an der Abnahmestelle 50 leicht von dem Band 2 gelöst werden.

In der Fig. 3 ist eine prinzipielle Konstruktion einer Bandanlage gemäß dem Schema der Fig. 1 dargestellt. Die kontinuierliche Verformung des Trägerbandes 2 im Bereich des oberen Trums zu der Mulde 23 und die Rücküberführung in den gestreckten Zustand sind zu erkennen. Das Trägerband, das über die Umlenkrollen 5, 7 umläuft, wird im Bereich des oberen Trums von den horizontalen Tragrollen 11 gestützt und im Bereich des unteren Trums 22 von einer horizontalen Rolle 52 gespannt. Die Muldenbildung wird durch seitliche Stützrollen 14, die die Trog- oder Muldenform vorgeben, bewirkt. Das über die Tragrollen 11 und die seitlichen Stützrollen 14 geführte Trägerband 2 wird längs der Ränder 26 hochgebogen und bildet die Mulde 23. Um das Zurücklaufen der eingebrachten flüssigen Reaktionskomponenten zu verhindern, kann der Muldenboden in der Aufgabezone abgesenkt werden, was sowohl durch das Eigengewicht des Bandes mit den Reaktionskomponenten als auch durch zusätzliche Vorrichtungselemente erreicht werden kann. Somit befindet sich das Trägerband im Bereich des Einbringens der Reaktionskomponenten in einer tieferen Position als in dem Bereich davor, dies kann auch durch die höher stehende Umlenkrolle oder durch eine höher stehende Abwicklungsvorrichtung bein Einführen einer Trennfolie auf die Oberseite des Trägerbandes erreicht werden.

Die Fig. 4 zeigt im Querschnitt eine mögliche Konstruktion der Vorrichtung zum kontinuierlichen Formen des Trägerbandes, d. h. des oberen Trums 21 zur Mulde 23 gemäß Fig. 3. An Streben des Fundamentrahmens 6 sind die horizontalen Tragrollen 11 für das obere Trum 21 gelagert und seitliche Stützrollen 14, deren Achsneigung 140 die Form der Mulde, flacher oder tiefer bestimmt. In Transportrichtung hintereinander sind entsprechend der Größe der Mulde, und dem Gewicht der Reaktionskomponenten mehrere Stützrollen hintereinander angeordnet. Die hochgebogenen Ränder 26 des Trums 21 liegen an den Stützrollen 14 an, gleichzeitig werden die Ränder 26 durch obere Begrenzungsrollen 13, die ebenfalls am Fundamentrahmen 6 geführt sind, begrenzt und nach unten gedrückt, sodaß die geformte Mulde definiert zwangsweise in einem vorgegebenen Trog entlang der Rollen 11, 14, 13 geführt ist. Hierbei kann das Bandbodenniveau 25 durch entsprechende abgesenkte Anordnung der Tragrollen 11 ebenfalls abgesenkt werden, sodaß das Zurücklaufen der Reaktionskomponenten verhindert wird. Bei einer solchen Ausführung der Tragmulde für die flüssigen Reaktionskomponenten ist keinerlei Abdichtung nach vorne oder nach hinten notwendig. Es ist auch möglich, die oberen Begrenzungsrollen 13 durch beidseitig angebrachte Führungsschienen, in denen die hochgebogenen Ränder 26 geführt werden, zu ersetzen.

Eine weitere konstruktive Lösung einer Bandanlage unter Verhinderung des Zurücklaufens der Reaktionskomponenten ist in den Fig. 9 bis 11 dargestellt. Hierbei wird das Trägerband 2 endlos über die Umlenkrollen 5, 7 geführt, wobei die seitlichen Ränder 26 mittels Stützrollen 14 aus der Scheitelebene 24 nach oben gebogen werden. In die so gebildete Mulde sind mindestens eine, in der Ausführung zwei Andruckrolle 44, 45 vor der Aufgabe- und Dosiereinrichtung 1 für die flüssigen Reaktionskomponenten eingesetzt. Die Oberflächen, d. h. die Gestalt der Andruckrollen 44, 45 ist der Muldenform angepaßt, wie aus der Aufsicht aus Fig. 10 zu ersehen ist, und dadurch wird die Mulde 23 in der Gegenrichtung der Transportrichtung 3 des Trägerbandes abgedichtet. Bei einer solchen Konstruktion ist die horizontale Lage des Trägerbandes von der Scheitelhöhe der Umlenkrollen unabhängig. Die Andruckrollen 44, 45 entsprechen in ihrer Breite der Breite der Mulde 23 wobei die zweite hintere Rolle als zusätzliche Abdichtung gegen den Rücklauf der Reaktionskomponenten dient. Die Andruckrollen können aus einem elastischen Material, z. B. synthetischem Kautschuk hergestellt sein und allein oder in Kombination mit Andruckrollen aus einem harten Material, z. B. Edelstahl verwendet werden. Die Führung und Unterstützung des Trägerbandes, insbesondere des oberen Trums 21 wird mittels der Führungsschiene 120 vorgenommen. Diese Führungsschiene 120 ist über den Rahmen 12 mit dem Fundamentrahmen 6 verbunden und weist, wie dies aus der Fig. 11 zu ersehen ist, den durchgehenden Längsschlitz 121 auf. Auf der Unterseite des Trägerbandes 2 sind hammerkopfförmige Profilstollen 27 befestigt, die in der Führungsschiene 120 durch die Öffnung 121 hindurch geführt sind. Diese Profilstollen 27 können dann gleichzeitig in entsprechenden Nuten 71 der Umlenkrolle 7 bzw. analog bei der Umlenkrolle 5 eingreifen und die Zwangsförderung ermöglichen. Damit kann die Umlenkrolle 7 gleichzeitig als Antriebsrolle ausgebildet sein.

Nachfolgend zu der Aufgabe- und Dosiereinrichtung 1 für die Reaktionskomponenten kann, wie in Fig. 3 und 9 schematisch dargestellt, eine Belichtungseinrichtung 43, wie IR- oder UV-Lampen zur Initiierung der Polymerisation und ggf. Trocknungseinrichtungen angeordnet sein. Es ist auch möglich, für bestimmte Prozesse die gesamte Bandanlage luftdicht abzukapseln, sodaß ein Arbeiten in definierter Gasatmosphäre unter Luftausschluß, unter Druck oder unter Vakuum möglich ist. Für die Kühlung des Trägerbandes oder Energiezufuhr kann die Bandanlage auch mit einer nicht näher dargestellten Kühleinrichtung oder Heizung ausgestattet werden. Das Trägerband kann in waagerechter oder auch leicht nach oben sowie leicht nach unten geneigter Lage betrieben werden, d. h. angeordnet werden, was von der Transportgeschwindigkeit, der Reaktionsgeschwindigkeit, der Polymerisation und auch der Viskosität der flüssigen Reaktionskomponenten abhängig ist.

Auf der Unterseite des zurücklaufenden Trums 22 sind vorteilhaft Reinigungsvorrichtungen, wie Walzenbürsten 31, und Trockenrolle 42 angeordnet, zur Abstüt-

zung des unteren Trums 22 können Tragrollen 9 vorgesehen sein.

Sollte die Reaktionskomponenten bzw. der entstehende Polymergelstrang sehr stark zum Ankleben an dem Trägerband neigen, ist es auch möglich, das Trägerband nach der Reinigung und vor dem Aufbringen der Reaktionskomponenten mit einem Trennmittel zu behandeln. Eine solche Trennmittelaufbringung mittels Sprühdose 18 ist in der Fig. 9 schematisch dargestellt.

Es ist aber auch möglich, ein Trennmittel auf das Trägerband unmittelbar nach der Umlenkrolle 5, wie schematisch auszugsweise in Fig. 5 dargestellt, aufzubringen. Das Trennmittel kann hierbei aus einem Behälter 17 über ein Regelventil aus der Sprühdose 18 auf eine Filzwalze 16 oder Bürste aufgebracht und mittels dieser gleichmäßig auf das obere Trum 21 des Trägerbandes aufgetragen werden. Die Filzwalze 16 kann hierbei ebenfalls an dem Fundamentrahmen 6 in geeigneter Position befestigt sein.

Wie aus dem oberen Trumquerschnitt gemäß Fig. 11 hervorgeht, kann die Muldenform 23 des Trägerbandes durch die Gestalt und Ausbildung der seitlichen Stützrollen 14 und deren Achslage 140 bestimmt werden. Bei dem gezeigten Beispiel sind auf der Achse 140 drei Stützrollen 14*a* 14*b*, 14*c* unterschiedlicher Gestalt angeordnet, die entlang ihrer Oberfläche konkave Muldenform ergeben. Die Stützrollen weisen bevorzugt eine kegelförmige bis zylindrische Form auf.

Zur Reinigung des Bandanlage sind in den Fig. 6 und 7 schematisch weitere Möglichkeiten dargestellt. Beispielsweise kann gemäß Fig. 6 beim Rücklauf des Trägerbandes im Bereich des unteren Trums 22 nach der Umlenkstelle um die Umlenkrolle 7 ein Rakel 19 angeordnet sein, anschließend Sprühdüsen 30 für ein Lösungsmittel, um das restliche Polymere anzulösen und anschließend eine Reinigungsbürste 31. Man kann auch die Bürste unterhalb ihrer Achse in einen Behälter 31*a* eintauchen lassen, der von einem entsprechenden Lösungsmittel durchströmt wird, unm mit dieser getränkten Bürste das Band zu reinigen. Es ist aber auch möglich, daß untere Trum 22, wie in der Fig. 7 gezeigt, vollständig durch ein entsprechendes Lösungsmittelbad, siehe Behälter 36 mit Lösungsmittel 37, laufen zu lassen, wobei in dem Bad eine belastete Spannrolle 34 mit Gewicht 33 und Bürste 35 angeordnet sind.

In der Fig. 8 ist schematisch eine Bandanlage mit einer Trennfolie 38, die als Begleitfolie mit dem oberen Trum 21 läuft, dargestellt. Die Abwicklungsvorrichtung ist ebenfalls an dem Fundamentrahmen 6 befestigt und besteht aus der Trennfolievorratsrolle 37 und der auf die Umlenkrolle 5 einwirkenden Andruckrolle 39, die auch zusätzlich noch als Trennmittelwalze benutzt werden kann. Die Trennfolie 38 wird am Ende des Polymerisationsvorganges an der Umlenkwalze 7 wieder abgezogen, d. h. auch von dem Polymergelstrang 10 getrennt, und ebenfalls von dem umlaufenden Trägerband getrennt auf die Aufwickelwalze 41 aufgewickelt. Der Antrieb erfolgt hierbei synchron mit dem Antrieb 8 für die Umlenkrolle 7. Es ist auch möglich, die Abwickelvorrichtung für die Trennfolie 38 oberhalb des oberen Trums 21 zulaufen zu lassen, um ein Zurücklaufen der in die von Trägerband und Trennfolie gebildete Mulde der Reaktionskomponenten zu vermeiden.

Um ein mögliches Abreißen des noch weichen Polymergelstranges 10 nach dem Ablösen von dem Trägerband bzw. der Trennfolie zu vermeiden, wird als Bremse und Förderorgan, wie in der Fig. 8 dargestellt, der Umlenkwalze 7 eine Stachelwalze 40 nachgeordnet. Es können hierbei auch mehrere Stachelwalzen oder ein Paar Andruckrollen vorgesehen sein. Diese laufen synchron mit der Umlenkrolle, und werden mit der letzteren beispielsweise durch Zahnräder und Kettenantrieb gekoppelt. Der Polymergelstrang 10 drückt sich an die Spitzen der Stachelwalze oder durch den Spalt v n einem Andruckrollenpaar hindurch und wird auf diese Weise am Abreißen gehindert und kontinuierlich weiterbefördert.

Beispiel 1

In einem mit Stickstoff ausgeblasenen Kessel wurden 69,0 kg Acrylamid und 7,8 kg Acrylsäure in 180 kg Wasser gelöst und mit 13,5 kg 45%iger Kalilauge auf pH-Wert 9,5 eingestellt. In die Monomerlösung wurden noch 1,5 kg eines Gemisches aus 0,6 kg Tetraallyloxyethan mit 0,6 kg Polyoxyethylensorbitan in Wasser zudosiert und mit Stickstoff ausgeblasen. Die Monomerlösung wurde nach der Vermischung mit Katalysatorlösungen in einer Mischeinrichtung mit einer Dosiergeschwindigkeit von 1,5 kg/min auf das Trägerband einer Bandanlage gemäß Fig. 3 aufgetragen. Das Katalysatorsystem bestand aus einem Redoxystystem mit 0,3 kg Natriumpyrosulfit, 0,16 kg Kaliumpersulfat und 0,01 kg Eisen-II-gluconat und 0.16 kg Azoinitiator AIBN. Die Laufgeschwindigkeit des Trägerbandes betrug 10 cm/min und die gesamte Reaktionszeit 30 min, wobei die maximale Temperatur von 101° C nach 15 min schon erreicht wurde. Der Umsatz betrug 99,1%. Als Trennschicht zwischen dem Trägerband aus Polyamid und dem Polymergel wurde eine als Trennfolie mitgeführte Polyethylenfolie einer Dicke von 0,075 mm verwendet. Das Trägerband hatte im ausgestreckten Zustand eine Breit von 60 cm und bildete eine Mulde von 30 cm Breite und 15 cm Tiefe. Der Polymergelstrang hatte eine Dicke von 6 cm.

Beispiel 2

In einem emaillierten Behälter wurden 186 kg Acrylsäure und 370 kg Wasser vorgelegt und mit 91 kg Natriumhydrogencarbonat auf pH-Wert 3,4 neutralisiert. Die Monomerlösung wurde mit Stickstoff ausgeblasen und nach Vermischung mit den Katalysatorlösungen in einem Mischrohr mit einer Dosiergeschwindigkeit von 2 kg/min auf das Trägerband dosiert. Das Katalysatorsystem bestand aus einem Gemisch von 5,4 kg Azoinitiatoren ABAH und einem Photoinitiator (0,5 kg Benzildimethylketal). Die Polymerisation wurde durch UV-Licht initiiert. Bei einer Laufgeschwindigkeit des Trägerbandes von 12,5 cm/min wurde die maximale Temperatur von 100° C schon nach 10 Minuten erreicht. Nach einer Strecke von ca. 100 cm war die Monomerlösung nicht mehr fließfähig und bildete eine Gelmasse. Die Gesamtreaktionszeit betrug 25 min, wobei ein Umsatz von 98% erreicht wurde, d. h. der Restmonomerengehalt betrug 2 Gew.-%. Es wurde eine Bandanlage, gem. Beispiel 1 benutzt, die Reaktionskomponenten wurden zu einer Schichtdicke von 7 cm aufgetragen.

Beispiel 3

In der Monomerlösung gemäß Beispiel 2 wurde zusätzlich noch 0,4% Polyethylenoxid gelöst, wodurch die Viskosität der Monomerlösung von 10 mPa · s auf 150 mPa · s erhöht und das Fließvermögen der Monomerlösung erniedrigt wurde. Die Polymerisation wurde unter gleicher Katalyse und nach gleichen Bedingungen wie in

Beispiel 2 durchgeführt. Bei einer Laufgeschwindigkeit des Trägerbandes von 12,5 cm/min wurde die Polymerisation durch UV-Licht initiiert und die maximale Temperatur nach 10 Minuten erreicht. Nach einer Strecke von ca. 80 cm war die Monomerlösung nicht mehr fließfähig und bildete eine Gelmasse. Die Gesamtreaktionszeit betrug 25 min, wobei ein Umsatz von 98,5% erreicht wurde. Es wurde eine Bandanlage gemäß Beispiel 1 benutzt, die Reaktionskomponenten wurden zu einer Schichtdicke von 7 cm aufgetragen.

Beispiel 4

In einem mit Stickstoff ausgeblasenen Kessel wurden 42,0 kg Acrylsäure und 4,2 kg Methacrylsäure mit 125 kg Wasser vermischt und mit 18,5 kg Ammoniak (25%ig) unter Kühlung auf pH-Wert 4,4 neutralisiert. Danach wurde 0,25 kg Methylenbisacrylamid zur Monomerlösung zugegeben und mit Stickstoff ausgeblasen. Die Monomerlösung und die Katalysatorlösungen wurden mit Schlauchpumpen mit einer Dosiergeschwindigkeit von 5 kg/h auf ein Trägerband aus Silikonkautschuk aufgetragen. Hierbei wurde eine Bandanlage gemäß dem Schema von Fig. 1 bzw. Fig. 3 benutzt. Das Katalysatorsystem bestand aus einem Gemisch aus 80 g Azobispropionsäureamidinhydrochlorid und 40 g Benzildimethylketal. Die Laufgeschwindigkeit des Trägerbandes betrug 5 cm/min und die gesamte Reaktionszeit 24 min, wobei die maximale Temperatur von 120° C schon nach 11 min erreicht wurde. Die Reaktionskomponenten wurden zu einer Schichtdicke von 3 cm aufgetragen, die Lösung hatte eine Viskosität von 14 mPa · s. Es wurde ein Umsatz von 99,5% erreicht.

Hierzu 7 Blatt Zeichnungen

ZEICHNUNGEN BLATT 2

Nummer: 35 44 770
Int. Cl.⁴: C 08 F 2/00
Veröffentlichungstag: 16. Juni 1988

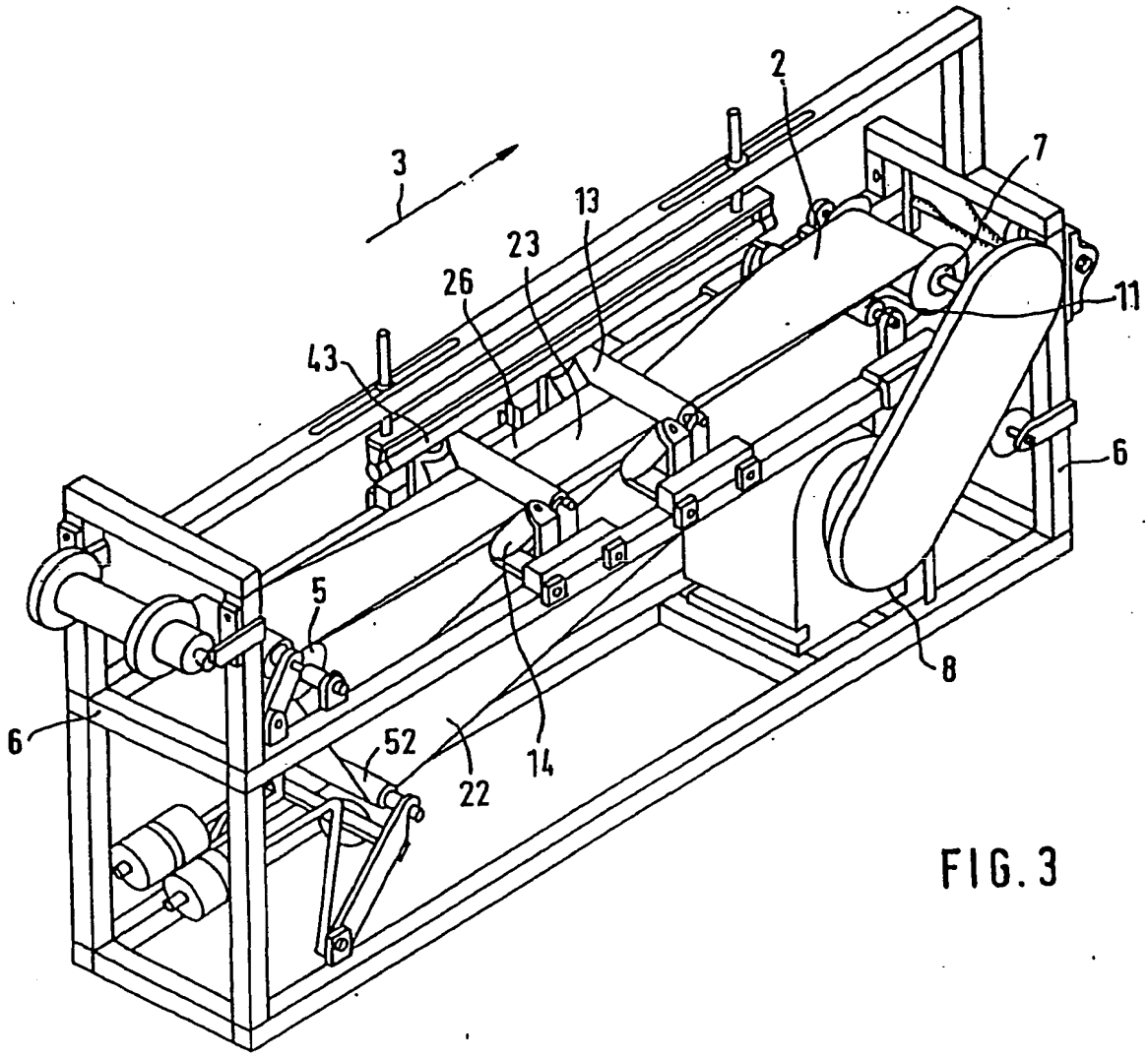


FIG. 3

Nummer: 35 44 770
Int. Cl.⁴: C 08 F 2/00
Veröffentlichungstag: 16. Juni 1988

FIG. 4

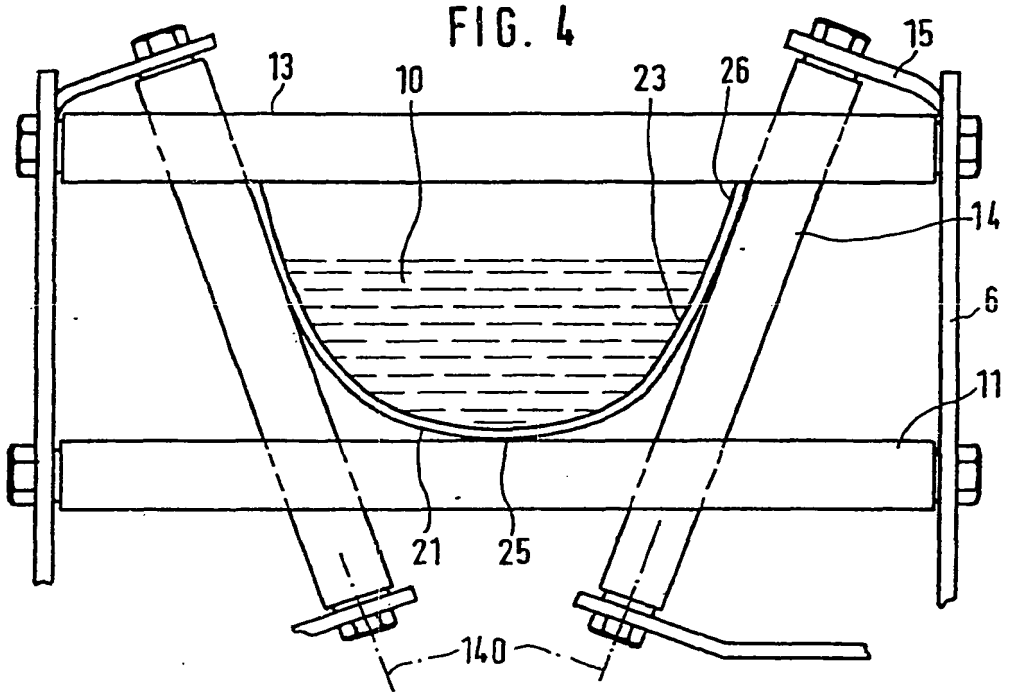
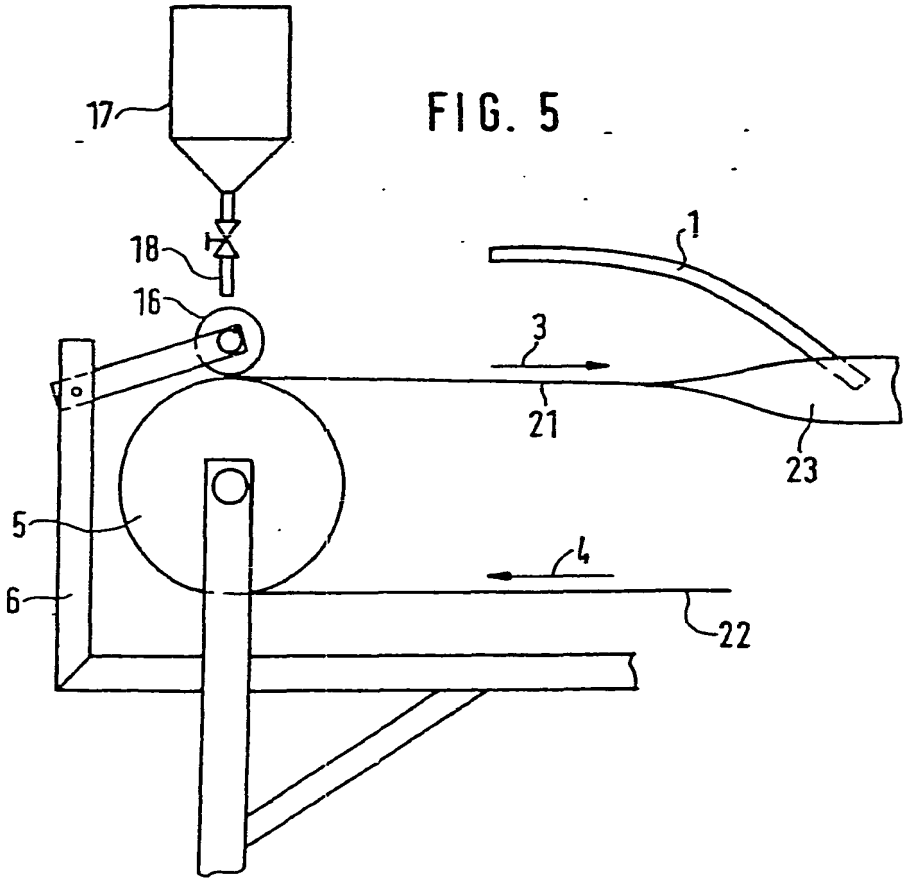


FIG. 5



Numm r: 35 44 770
Int. Cl.⁴: C 08 F 2/00
Veröffentlichungstag: 16. Juni 1988

FIG. 6

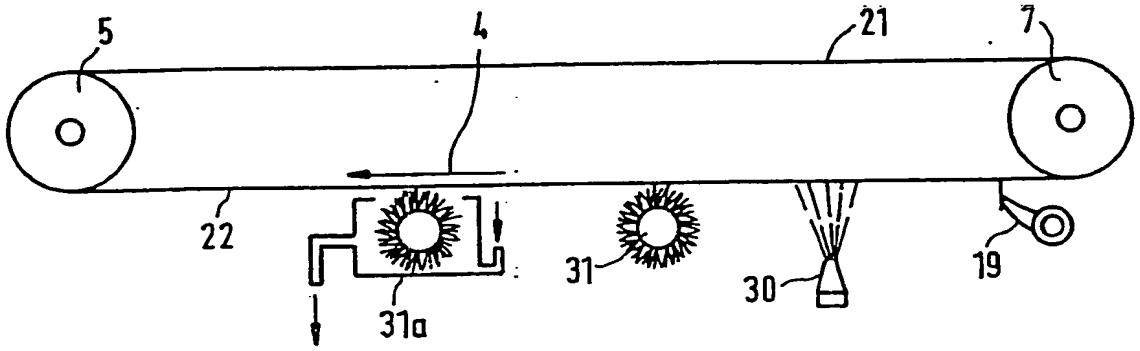
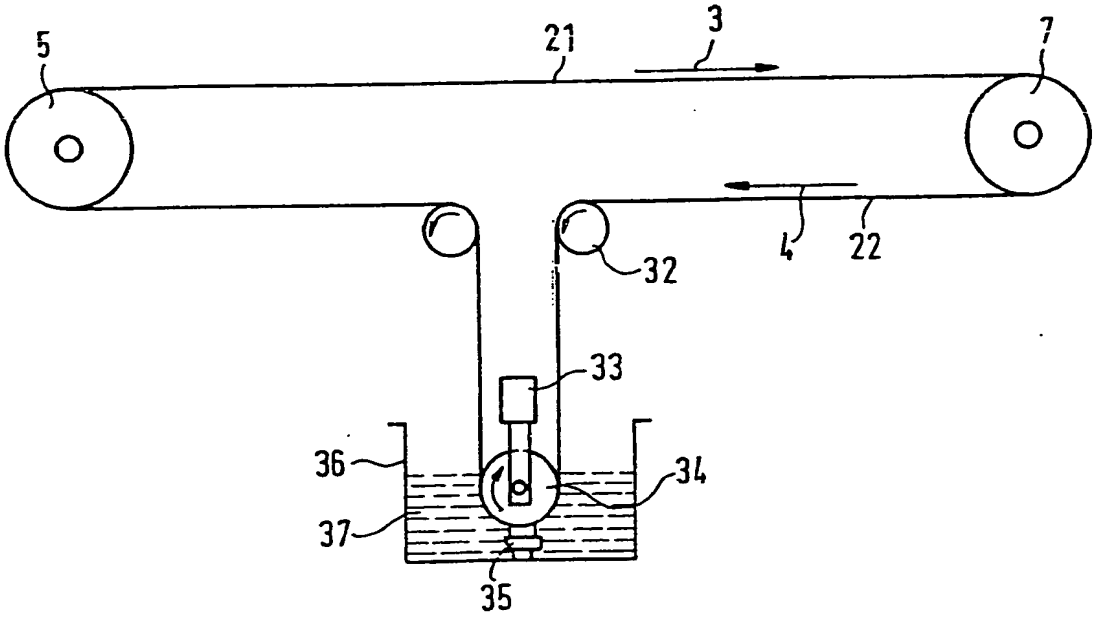


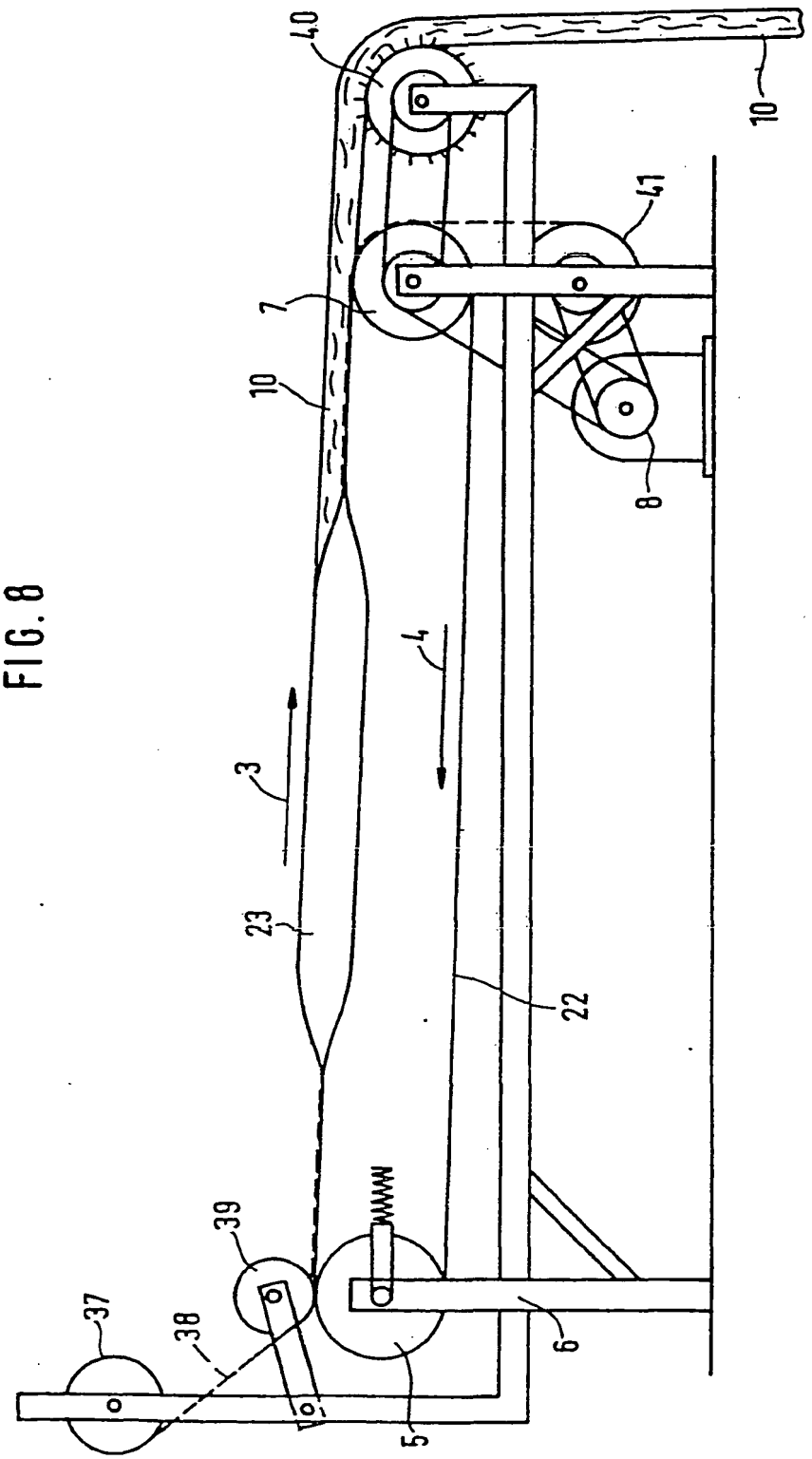
FIG. 7



ZEICHNUNGEN BLATT 5

Nummer: 35 44 770
Int. Cl.⁴: C 08 F 2/00
Veröffentlichungstag: 16. Juni 1988

FIG. 8



ZEICHNUNGEN BLATT 6

Nummer: 35 44 770
Int. Cl.⁴: C 08 F 2/00
Veröffentlichungstag: 16. Juni 1988

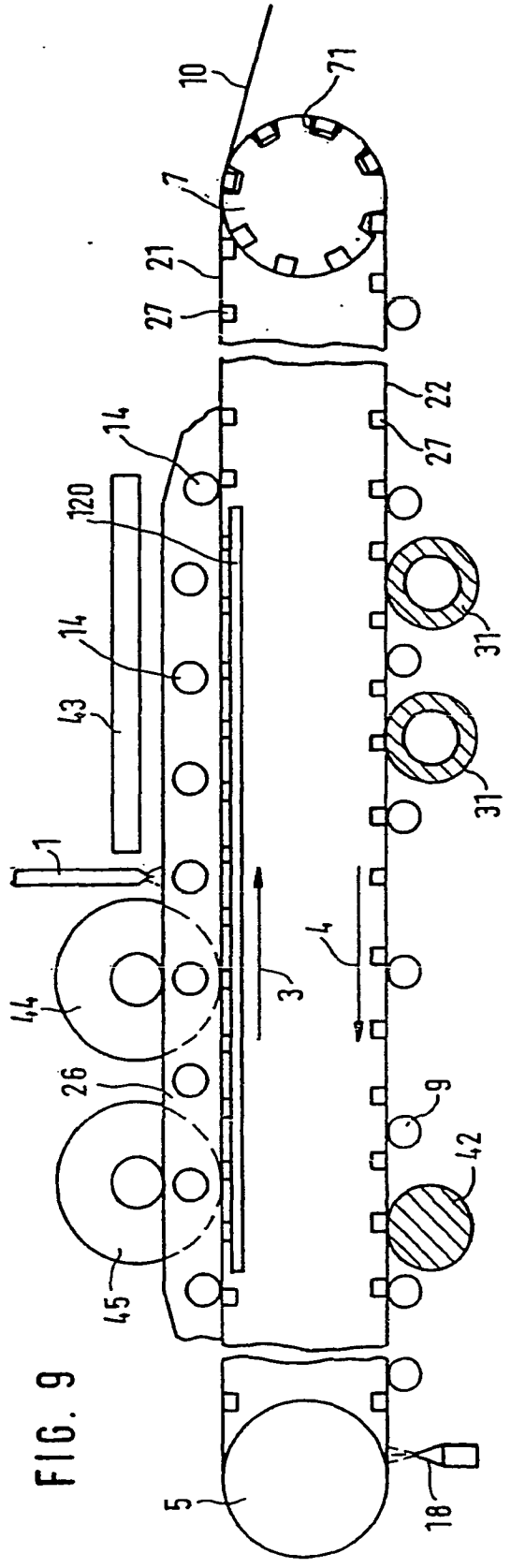


FIG. 9

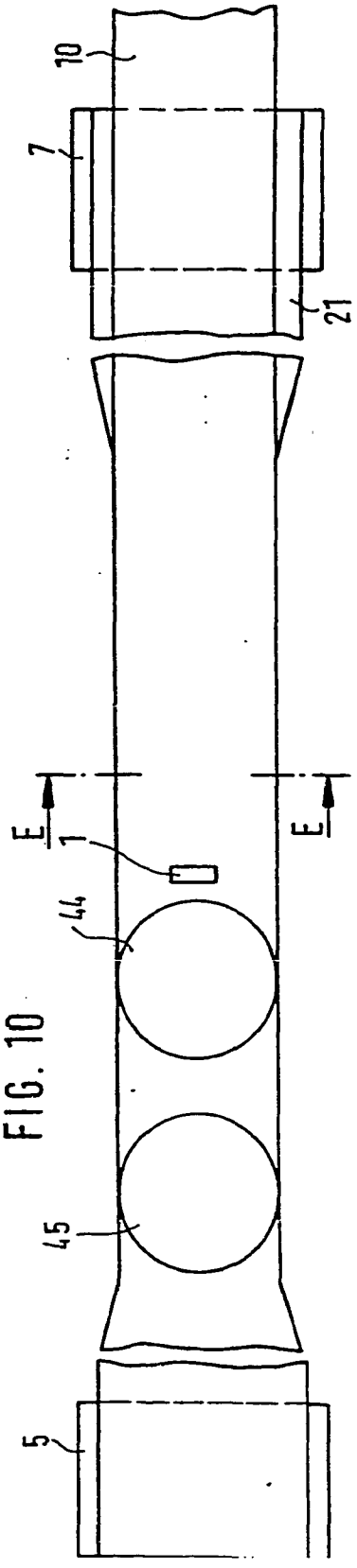


FIG. 10

Nummer: 35 44 770
Int. Cl.⁴: C 08 F 2/00
Veröffentlichungstag: 16. Juni 1988

FIG. 11

